

10/537804

URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ



PCT/JP03/15904

11. 3. 2004

ZAŚWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION
Anan-Shi, Japonia

RECEIVED

01 APR 2004

WIPO

PCT

złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób otrzymywania podłoża z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.”

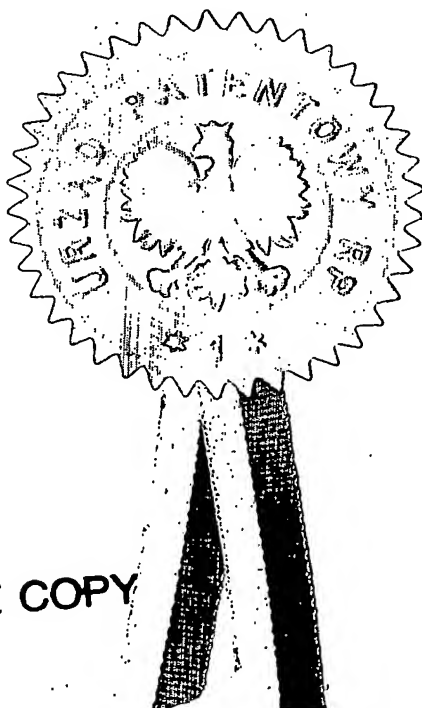
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357698.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

inż. Barbara Zabczyk
Naczelnik



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Sposób otrzymywania podłoża z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania podłoża z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, stanowiący ulepszenie sposobu otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu poprzez jego krystalizację z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W polskim zgłoszeniu patentowym numer P-347918 ujawniono sposób otrzymywania monokrystalicznych objętościowych azotków zawierających gal poprzez ich rekrytalizację z nadkrytycznego roztworu amoniaku zawierającego jony metali alkalicznych. Cechą charakterystyczną monokrystalicznych objętościowych azotków otrzymywanych przy wykorzystaniu wyżej wymienionego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego jest ich niska gęstość dyslokacji (w przypadku objętościowego GaN wynosząca $10^4/\text{cm}^2$) i jednocześnie wysoka elektryczna oporność właściwa (w przypadku objętościowego GaN rzędu kilku $\Omega\cdot\text{cm}$), oraz to, że w przeciwieństwie do GaN krystalizowanego metodą HVPE na podłożu szafirowym, nawet przy grubości warstwy powyżej 3mm nie pojawiają się na niej spękania i można uzyskać warstwę o dużej grubości.

Pierwszym celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania z wyżej wymienionej grubej warstwy objętościowego monokryształu wielu podłoży do epitaksji.

Objętościowy monokryształ azotku zawierającego gal zawiera różne zanieczyszczenia pochodzące z materiału autoklawu i ze stosowanego mineralizatora, charakteryzuje go niebieskie pasmo luminescencji katodowej o szerokim zakresie. Istnieje więc obawa, że zanieczyszczenia przenoszące się z podłoża będą wywierały szkodliwy wpływ na nanoszone na podłoże warstwy epitaksjalne.

Dlatego też, drugim celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie podłoża do epitaksji, w którym wskazane zanieczyszczenia nie wywierają szkodliwego wpływu na jakość osadzanych na nim warstw epitaksjalnych.

Sposób wytwarzania podłoża z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, otrzymywanego w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego, z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że w autoklawie tworzy się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny, zawierający co najmniej jony metali alkalicznych, rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku materiał źródłowy zawierający gal i prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż dla rozpuszczania materiału źródłowego, a warstwę monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal wykrystalizowaną na zarodku poddaje się następnie cięciu i polerowaniu.

Zgodnie z wynalazkiem, warstwa monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal wykrystalizowana na zarodku ma grubość powyżej 3 mm.

Korzystnie, azotek zawierający gal ma postać $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie $0 \leq x < 1$.

Korzystnie, na otrzymane podłoże nanosi się warstwę ochronną metodą krystalizacji z fazy gazowej, zwłaszcza metodą MOCVD lub HVPE.

Zgodnie z wynalazkiem, korzystną warstwę ochronną stanowi warstwa z $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie $0 \leq x < 1$.

Sposobem według wynalazku z grubej warstwy objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal uzyskuje się wiele podłoży do epitaksji, o analogicznych właściwościach i ujednoliconych parametrach. Nanosząc na pocięte i wypolerowane podłoża do epitaksji wytwarzane sposobem według wynalazku warstwę ochronną – korzystnie metodą krystalizacji z fazy gazowej, eliminuje się ponadto niebezpieczeństwo przenikania ewentualnych zanieczyszczeń z podłoża do warstw epitaksjalnych nanoszonych następnie na to podłoże.

Wynalazek jest bliżej zilustrowany na załączonych rysunkach, na których:

- Fig. 1 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie przy $p = \text{const}$ oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami temperatury a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku,
- Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie ciśnienia w autoklawie przy $T = \text{const}$ oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami ciśnienia a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku,
- Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych w niniejszym wynalazku,
- Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu,

Fig. 5 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z $\text{KNH}_2:\text{NH}_3=0,07$) od ciśnienia dla $T=400^\circ\text{C}$ i $T=500^\circ\text{C}$, zaś

Fig. 6 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla procesu otrzymywania monokrystalicznego azotku zawierającego gal, opisanego w poniższym Przykładzie.

Pierwszy wariant niniejszego wynalazku polega na poprawieniu warunków wzrostu azotku zawierającego gal i umożliwia uzyskanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w procesie selektywnej krystalizacji na powierzchni zarodka, zachodzącej wskutek wytworzenia transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym, zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym.

Jest to sposób polegający na tym, że pozwala na otrzymanie monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal dzięki temu, że w autoklawie wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik zawierający amoniak oraz jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal, po czym prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal z roztworu na powierzchni zarodka w warunkach wyższej temperatury lub/i niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego w nadkrytycznym rozpuszczalniku, a otrzymana na zarodku warstwa azotku zawierającego gal o grubości ponad 3 mm, jest następnie cięta i polerowana. W tym wariantcie korzystne jest prowadzenie procesu krystalizacji przy takim przesyceniu roztworu nadkrytycznego, aby jak najbardziej ograniczyć spontaniczną krystalizację azotku zawierającego gal. Najkorzystniej proces krystalizacji prowadzi się selektywnie, tzn. wyłącznie na powierzchni zarodka.

Drugi wariant realizacji obecnego wynalazku dotyczy sposobu krystalizacji objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, polegającego na tym, że w autoklawie wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik zawierający amoniak oraz jony metali alkalicznych, w którym azotek zawierający gal wykazuje ujemny temperaturowy współczynnik rozpuszczalności, i przynajmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, poprzez odpowiednie zwiększenie temperatury i/lub obniżenie ciśnienia wytwarza się strefę przesycenia roztworu nadkrytycznego względem zarodka i - regulując stężenia tak by spontaniczna krystalizacja azotku zawierającego gal była zaniedbywalna - prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka.

O ile w drugim wariantcie w autoklawie wytworzy się jednocześnie dwie strefy: rozpuszczania i krystalizacji, korzystnie jest kontrolować przesycenie nadkrytycznego roztworu względem zarodka poprzez regulację temperatury rozpuszczania i temperatury krystalizacji. Ponadto sterowanie temperaturą będzie ułatwione, jeśli temperaturę strefy krystalizacji ustali się w zakresie od

300 do 600°C, a różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji w autoklawie będzie utrzymywana na poziomie poniżej 150°C, a korzystniej poniżej 100°C. Regulację przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka, można prowadzić umieszczając w autoklawie jedną lub więcej przegród oddzielających strefę rozpuszczania (o niskiej temperaturze) od strefy krystalizacji (o wysokiej temperaturze) i kontrolując wielkość przepływu konwekcyjnego między tymi strefami. Ponadto w przypadku utworzenia w autoklawie dwóch stref: rozpuszczania i krystalizacji o odpowiedniej różnicy temperatur, do regulacji przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka można użyć materiału źródłowego zawierającego gal, wprowadzanego w postaci krystalicznego GaN, którego całkowita powierzchnia jest większa od całkowitej powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantcie jony metali alkalicznych wprowadzane są w postaci metali alkalicznych i/lub związków metali alkalicznych i/lub ich mieszanin, w szczególności nie zawierających pierwiastków Grupy XVII (IUPAC 1989), tzn. chlorowców. Takimi jonami metali alkalicznych mogą być jony wybrane spośród Li^+ , Na^+ i K^+ . Korzystnym jest wprowadzenie ich w postaci metali alkalicznych, ich wodoroków, amidków, imidków, amidoimidków, azotków lub azydków, a także mieszanin wymienionych związków i pierwiastków, w ilości po wprowadzeniu której stosunek molowy metali alkalicznych do amoniaku wyniesie od 1:200 do 1:2. Rozpuszczany w nadkrytycznym rozpuszczalniku materiał źródłowy jest azotkiem zawierającym gal lub prekursorem galu, który może tworzyć związki galowe rozpuszczalne w nadkrytycznym roztworze.

Wprawdzie metoda opisana w niniejszym wynalazku opiera się na reakcjach w środowisku o charakterze czysto amonozasadowym, dopuszczalne jest jednak zastosowanie w niej materiału źródłowego w postaci GaN otrzymanego metodą HVPE czy też inną metodą chemiczną, o ile zawarty w nim chlor lub inne pierwiastki Grupy XVII nie wpływają negatywnie na środowisko reakcji.

Materiałem źródłowym może być azotek zawierający gal podlegający odwracalnemu procesowi rozpuszczania w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym. Można też zastosować go łącznie z metalicznym galem, który ulega nieodwracalnej reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

Użycie jako azotku zawierającego gal azotku galu ułatwia sterowanie procesem krystalizacji. Korzystnie jest zastosować zarodki z monokrystalicznego GaN, ale można też stosować GaN otrzymany metodą HVPE, jak również uzyskany metodami topnikowymi (flux methods), zarodki otrzymane metodą wysokociśnieniową (High Nitrogen Pressure, HNP) lub zarodki posiadające powierzchnię A (11 $\bar{2}$ 0), M (1 $\bar{1}$ 00) lub R (1 $\bar{1}$ 02) wycięte z objętościowego monokryształu uzyskanego z nadkrytycznego amoniaku. Do

przewodzenia krystalizacji można też zastosować stronę azotową powierzchni C (0001).

W niniejszym wynalazku proces rozpuszczania i proces krystalizacji prowadzone są zazwyczaj równolegle, przy ich jednoczesnym rozdzielaniu przestrzennym w autoklawie. Innymi słowy, w autoklawie wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny zawierający jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i w warunkach wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego, dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantcie zaleca się, by do procesu rozpuszczania materiału źródłowego zawierającego gal, dodać odrębny proces przeprowadzania nadkrytycznego roztworu do warunków o wyższej temperaturze i/lub niższym ciśnieniu. W tym przypadku w autoklawie równocześnie tworzy się przynajmniej dwie strefy różniące się temperaturą, materiał źródłowy zawierający gal umieszczony zostaje w strefie rozpuszczania o niskiej temperaturze, zaś zarodek w strefie krystalizacji o wysokiej temperaturze. Różnicę temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji należy ustalić tak, by zapewniła transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, który zasadniczo zachodzi przez konwekcję. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż 1°C , korzystniej od 5 do 150°C , a najkorzystniej niższą niż 100°C .

Uzyskiwany według wynalazku azotek zawierający gal ma postać $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$, gdzie $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x+y < 1$, korzystniej $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie $0 \leq x < 1$ i w zależności od zastosowań może zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnik nadkrytyczny zdefiniowany jest następująco: zawiera NH_3 i/lub jego pochodne oraz mineralizator wprowadzany w postaci metali alkalicznych, amidków metali alkalicznych lub azydków metali alkalicznych. Jony metali alkalicznych zawierają co najmniej jony litu, sodu lub potasu. Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Definicja prekursora zamieszczona jest w dalszej części tekstu.

Zarodek w niniejszym wynalazku posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (IUPAC 1989) i korzystnie jest, by powierzchniowa gęstość dyslokacji tej warstwy była niższa niż $10^6/\text{cm}^2$.

Krystalizacja azotku zawierającego gal według wynalazku może odbywać się w temperaturach od 100 do 800°C , korzystniej od 300 do 600°C , a najkorzystniej od 400 do 550°C . Ciśnienie podczas krystalizacji azotku

zawierającego gal może wynosić od 10 do 1000 MPa, korzystniej od 100 do 550 MPa, a najkorzystniej od 150 do 300 MPa.

Zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal, a stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym roztworze jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2, korzystniej od 1:100 do 1:5, a najkorzystniej od 1:20 do 1:8.

W niniejszym wynalazku uzyskuje się wzrost monokrystalicznego azotku zawierającego gal wytwarzając transport chemiczny w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym. Jest to więc technika krystalizacji z roztworu o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalazku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

Azotek zawierający gal jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGa₃N, InGa₃N oraz związek czteroskładnikowy AlInGa₃N, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

Prekursor azotku zawierającego gal jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto mogący zawierać metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym

Materiałem źródłowym zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HNP, metodą HVPE, lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

Mineralizatorem jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

Rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu NH_3 lub jego pochodnych NH_2^- , NH^{2-} otaczają centralnie położony gal.

Nadkrytyczny roztwór amoniakalny oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

Rozpuszczalność: Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast **dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

Przesycenie: Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność

azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to **przesycenie** nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

Transport chemiczny azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

Zarodek został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od 10^{16} do $10^{21}/\text{cm}^3$ nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

Spontaniczna krystalizacja z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje jednak również wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

Selektywna krystalizacja na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zanedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a zarazem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

Temperatura i ciśnienie reakcji: W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został

wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

Autoklaw zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Do realizacji sposobu według wynalazku korzystnie jest zastosować następujące urządzenie, przedstawione schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4, bliżej omówionym w dalszej części opisu.

Metoda MOCVD (Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition) oznacza sposób osadzania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej, w której w przypadku azotku galu jako substraty stosuje się amoniak i metalorganiczne związki galu.

Metoda HVPE (Halide Vapor Phase Epitaxy) oznacza sposób osadzania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej, w której w przypadku azotków jako reagenty stosuje się halogenki metali oraz amoniak.

Obróbka po cięciu: Do cięcia kryształów objętościowych zazwyczaj używa się piły drutowej, lecz by ją zastosować grubość kryształu powinna przekraczać 3mm. Monokryształ objętościowy uzyskiwany metodą HVPE na podłożu szafirowym, z powodu wygięcia zarodka, nie jest wystarczająco gruby, by można było pociąć go piłą drutową. Metoda opisana w niniejszym patencie pozwala uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek galu charakteryzujący się dobrą jakością krystaliczną, nawet przy grubości powyżej 3mm, co pozwala ciąć go na płytki. Ponadto uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu zawiera mało zanieczyszczeń takich jak np. tlen, dzięki czemu może być stosowany w urządzeniach optoelektronicznych opartych na półprzewodnikach azotowych jak np. diody laserowe. Podłoża otrzymywane po pocięciu kryształu piłą drutową są następnie poddawane obróbce wykończeniowej polegającej na ich obustronnym polerowaniu. Z uwagi na fakt, że podłoża są przeznaczone do procesu wzrostu z fazy gazowej, nadaje się im odchylenie od głównej osi kryształu wynoszące od 0,05 do 0,2 stopnia. Ponieważ objętościowe monokryształy uzyskiwane z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego zawierają m.in. zanieczyszczenia w postaci metali alkalicznych, warto metodą MOCVD utworzyć warstwę buforową lub warstwę ochronną, zabezpieczającą przed przemieszczaniem się zanieczyszczeń z podłoża otrzymanego opisaną w niniejszym patencie metodą do warstw nanoszonych na to podłożę metodami epitaksjalnymi, na przykład metodą MOCVD.

Korzystny przykład realizacji wynalazku

Sposób według wynalazku pozwala na oddzielenie procesu rozpuszczania materiału źródłowego i procesu krystalizacji na zarodku poprzez przeprowadzenie roztworu nadkrytycznego do wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia, w których następuje krystalizacja azotku zawierającego gal na powierzchni zarodka. Ponadto obejmuje on możliwość jednoczesnego wytworzenia w autoklawie przynajmniej dwóch stref różniących się temperaturą, przy czym materiał źródłowy zawierający gal jest umieszczony w strefie rozpuszczania o niższej temperaturze, zaś zarodek jest umieszczony w strefie krystalizacji o wyższej temperaturze. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji jest regulowana tak, by zapewnić zachodzący przez konwekcję transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, przy czym różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż 1°C . Azotek zawierający gal ma postać $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, ($0 \leq x < 1$) i może zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnikiem nadkrytycznym może być NH_3 zawierający jony metali alkalicznych i/lub jego pochodne. Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Zarodek posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC, 1989), która ponadto może być domieszkowana Si w ilości od 10^{16} do $10^{21}/\text{cm}^3$.

Krystalizacja azotku zawierającego gal odbywa się w temperaturze od 100 do 800°C i ciśnieniu od 10 do 1000MPa , a zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal. Stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowany w zakresie od $1:200$ do $1:2$.

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny GaN może posiadać gęstość dyslokacji poniżej $10^4/\text{cm}^2$ i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec (dla wiązki Cu K α_1), co gwarantuje odpowiednią jakość i żywotność urządzeń półprzewodnikowych tworzonych przy jego użyciu. Jednocześnie z uwagi na przewodnictwo elektryczne podłoża, można na niego nanieść elektrodę typu n.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym NH_3 , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak KNH_2 . Wykres z Fig. 5 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C , przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy: $S_m \equiv \text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3) \times 100\%$. W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest

roztwór KNH_2 w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ równym 0,07. Należy się spodziewać, że rozpuszczalność S_m jest gładką funkcją temperatury, ciśnienia oraz zawartości mineralizatora, wyrażającą się wzorem $S_m \equiv S_m(T, p, x)$. Niewielkie zmiany S_m można wyrazić następująco:

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m / \partial T)_{p,x} \Delta T + (\partial S_m / \partial p)_{T,x} \Delta p + (\partial S_m / \partial x)_{T,p} \Delta x,$$

gdzie pochodne cząstkowe $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$, $(\partial S_m / \partial p)_{T,x}$, $(\partial S_m / \partial x)_{T,p}$ określają zachowanie S_m ze zmianą poszczególnych parametrów. W niniejszym opisie pochodne te są nazywane „współczynnikami” (np. $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ jest „temperaturowym współczynnikiem rozpuszczalności”).

Z wykresu przedstawionego na Fig. 5 wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Zależności te umożliwiają otrzymywanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal poprzez jego rozpuszczanie w warunkach wyższej rozpuszczalności oraz krystalizację w warunkach niższej rozpuszczalności. Ujemny współczynnik temperaturowy oznacza, że w obecności gradientu temperatury transport chemiczny azotku zawierającego gal wystąpi ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze. Okazało się, że również inne związki galu, a nawet gal metaliczny, mogą być źródłem amonowych kompleksów galowych. Na przykład, do rozpuszczalnika o podanym wyżej składzie można wprowadzić kompleksy galowe wychodząc z najprostszego substratu, jakim jest metaliczny gal. Następnie, poprzez odpowiednią zmianę warunków (np. podwyższenie temperatury), otrzymuje się roztwór przesycony względem azotku zawierającego gal i uzyskuje krystalizację na zarodku. Sposób według wynalazku umożliwia wzrost objętościowego, monokrystalicznego azotku zawierającego gal na zarodku i prowadzi w szczególności do wytworzenia stechiometrycznego azotku galu, otrzymywanego w postaci monokrystalicznej objętościowej warstwy na kryształ zarodkowym z azotku galu. Ze względu na fakt, że monokryształ taki jest otrzymywany w nadkrytycznym roztworze zawierającym jony metali alkalicznych, to również i on zawiera metale alkaliczne w ilości wyższej niż 0,1 ppm. Natomiast ze względu na chęć utrzymania czysto zasadowego charakteru nadkrytycznego roztworu, przede wszystkim w celu uniknięcia korozji aparatury, do rozpuszczalnika celowo nie wprowadza się halogenków. Sposób według wynalazku pozwala również na celowe zastąpienie od 0,05 do 0,5 Ga przez Al. Możliwość płynnej zmiany składu oznacza możliwość regulacji stałej sieci otrzymywanego azotku. Co więcej, objętościowy monokrystaliczny GaN może być domieszkowany domieszkami typu donorowego (np. Si, O) i/lub akceptorowego (np. Mg, Zn) i/lub magnetycznego (np. Mn, Cr) w koncentracjach od 10^{17} do $10^{21}/\text{cm}^3$. Domieszki te zmieniają optyczne, elektryczne i magnetyczne własności azotku zawierającego gal.

Jeśli chodzi o inne właściwości fizyczne, powstający objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada powierzchniową gęstość dyslokacji

poniżej $10^6/\text{cm}^2$, korzystniej poniżej $10^5/\text{cm}^2$, zaś najkorzystniej poniżej $10^4/\text{cm}^2$. Ponadto, jego szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) wynosi poniżej 600 arcsec, korzystniej poniżej 300 arcsec, a najkorzystniej poniżej 60 arcsec. Najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu może posiadać gęstość defektów niższą od $10^4/\text{cm}^2$ i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec.

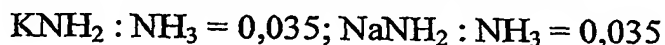
Urządzenie do otrzymywania objętościowego monokryształu przedstawione zostało na Fig. 3 i Fig. 4. Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żądanym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łoża 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczane w żądanym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygli w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14. Na

wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie po zakończeniu procesu i wydawnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Tak otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek galu cechuje dobra jakość krystaliczna, nawet przy grubości powyżej 3mm, która pozwala ciąć go na płytki, tak jak objętościowy monokryształ na podłożu szafirowym i zawiera mało zanieczyszczeń takich jak np. tlen, dzięki czemu może być stosowany w urządzeniach optoelektronicznych opartych na półprzewodnikach azotowych jak np. diody laserowe. Po pocięciu piłą drutową objętościowego monokryształu o grubości 5mm uzyskuje się 3 podłoża o grubości 0,5 mm, które po przemyciu w HF, używane są jako podłoża do procesu MOCVD.

Przykład

W wysokociśnieniowym autoklawie 1 o średnicy 40 mm, długości 480 mm i objętości 600cm³ (Fig. 6), w strefie rozpuszczania 13 umieszczono w tyglu materiał źródłowy w postaci metalicznego galu o masie 53,0g, zaś w strefie krystalizacji 14 zarodek o średnicy 1 cala i masie 2,0 g w postaci GaN otrzymanego metodą HVPE. Jako mineralizator wprowadzono 12,0 g metalicznego sodu o czystości 4N i 19,5g metalicznego potasu 4N. Następnie do autoklawu 1 wprowadzono 255,0 g amoniaku (5N) i szczelnie zamknięto. Autoklaw 1 umieszczono w zespole pieców 4 i zagrzano do temperatury 200°C. Po 3 dniach temperaturę zwiększono do 450°C. Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło około 230MPa. W ten sposób uzyskano nadkrytyczny roztwór amoniaku o stosunku molowym wynoszącym:



Po upływie 1 dnia temperaturę strefy rozpuszczania 13 obniżono do 370°C, zaś temperaturę strefy krystalizacji 14 podwyższono do 500°C. W tych warunkach autoklaw 1 pozostawiono przez kolejnych 20 dni (Fig.6). W wyniku procesu materiał źródłowy w strefie rozpuszczania 13 uległ częściowemu rozpuszczeniu i nastąpiła krystalizacja azotku galu na zarodku HVPE w strefie krystalizacji 14. Łączna grubość monokrystalicznej warstwy po obu stronach zarodka wynosiła około 5mm.

Tak uzyskany kryształ poddano następującym procesom, aby można było wykorzystać go jako podłoże:

- 1) Monokrystaliczną warstwę o grubości 3 mm osadzoną na zarodku z GaN uzyskanego metodą HVPE umieszczono w piecu i poddano wygrzewaniu temperaturze od 600°C do 900°C w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu w czasie od 1 do 5 godzin.
- 2) Następnie próbkę umieszczono w pile drutowej produkcji firmy Takatori Corp. Próbkę ustawiono pod kątem nachylenia poniżej 1 stopnia, aby

nadać jej odchylenie od osi głównej kryształu (ang. *off-angle*). Następnie piłą drutową pocięto próbkę na 3 płytki, uzyskując w ten sposób próbki o odchyleniu od osi głównej kryształu od 0,05 do 0,2 stopnia.

- 3) Następnie próbki te umieszczono w piecu i poddano ponownemu wygrzewaniu przez od 1 do 5 godzin w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu i w temperaturze od 600°C do 900°C. (Tak przygotowane próbki nazywane są podłożami GaN).
- 4) Następnie podłoża GaN przyklejono klejem do podstawek stosowanych do polerowania, umieszczono w szlifierce produkcji firmy Logitech Ltd. i polerowano kolejno z każdej ze stron. W procesie polerowania używano nasypu diamentowego oraz koloidalnej krzemionki lub roztworu tlenku glinu (o pH od 3 do 6 lub od 9 do 11) uzyskując w efekcie szorstkość powierzchni poniżej 10Å.
- 5) Następnie na powierzchni podłoża GaN metodą HVPE w niżej wymienionych warunkach naniesiono warstwę ochronną GaN lub AlGaIn o grubości kilku μm , dzięki czemu uzyskano standaryzowane podłoże typu *template*. Ten etap procesu prowadzono w następujących warunkach: Temperatura: 1050°C, ciśnienie: 0,1MPa, ciśnienie cząstkowe NH_3 : 0,03MPa, ciśnienie cząstkowe GaCl_3 : 100Pa, stosując wodorowy nośnik gazowy.
- 6) Ewentualnie na podłożu GaN z powyższą warstwą ochronną lub na podłożu GaN nie zawierającym warstwy ochronnej, metodą HVPE wytworzono warstwę GaN o grubości około 3mm. Po pocięciu i wypolerowaniu zgodnie z wyżej opisanymi sposobami otrzymano podłoże typu *template* o grubości około 0,5mm stosowane w urządzeniach optoelektronicznych.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania podłoża z objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, otrzymywanego w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że w autoklawie tworzy się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny, zawierający co najmniej jony metali alkalicznych, rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku materiał źródłowy zawierający gal i prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż dla rozpuszczania materiału źródłowego, a warstwę monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal wykrytalizowaną na zarodku poddaje się następnie cięciu i polerowaniu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że warstwa monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal wykrytalizowana na zarodku ma grubość powyżej 3 mm.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że azotek zawierający gal ma postać $Al_xGa_{1-x}N$, gdzie $0 \leq x < 1$.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na otrzymane podłoże nanosi się warstwę ochronną metodą krystalizacji z fazy gazowej, korzystnie metodą MOCVD lub HVPE.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że na otrzymane podłoże nanosi się warstwę ochronną z $Al_xGa_{1-x}N$, gdzie $0 \leq x < 1$.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska

Rzecznik patentowy

6

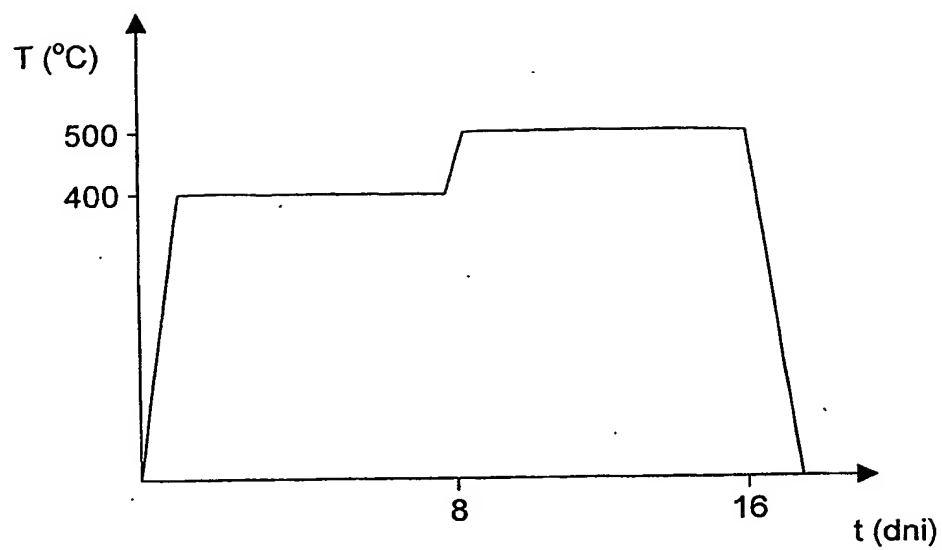


Fig. 1

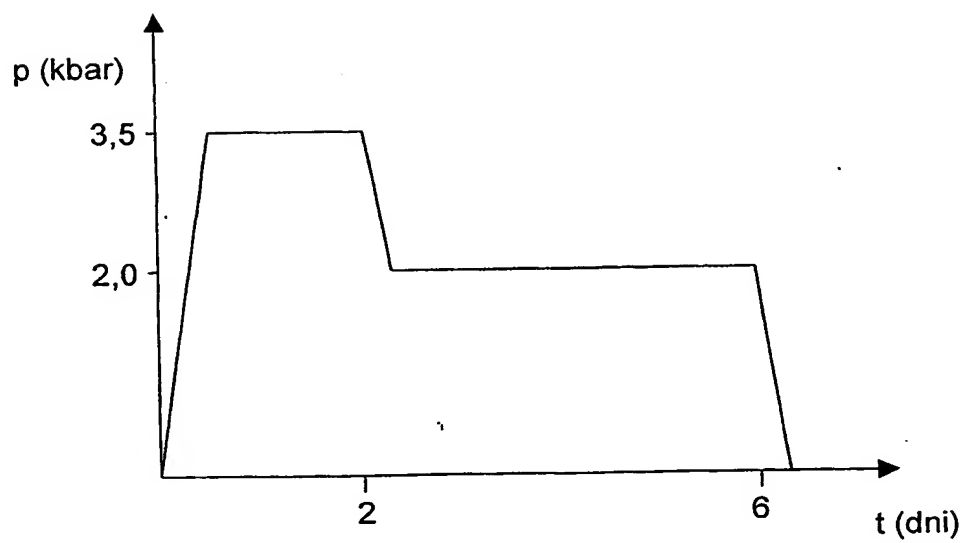


Fig. 2

A. Malin...

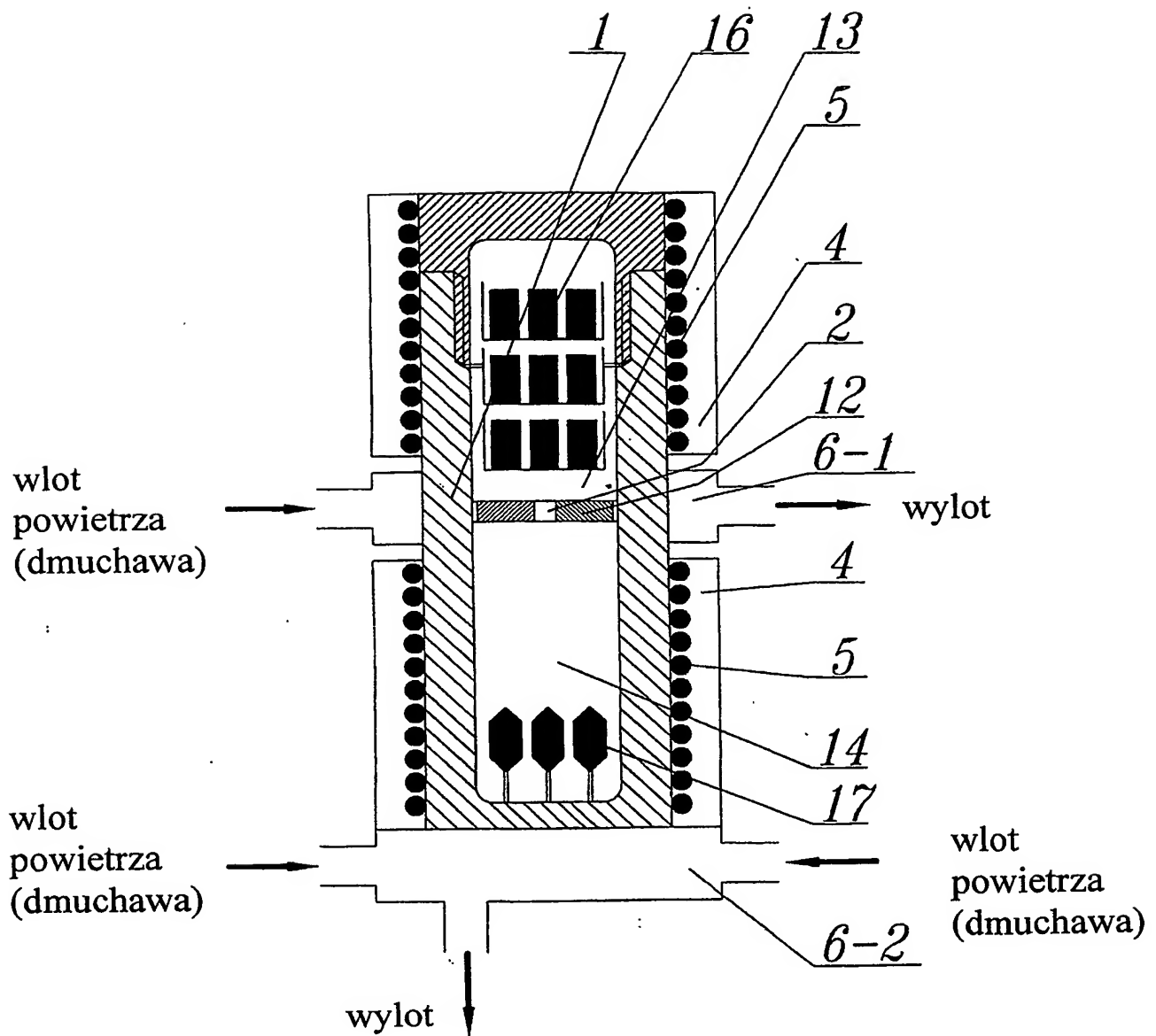
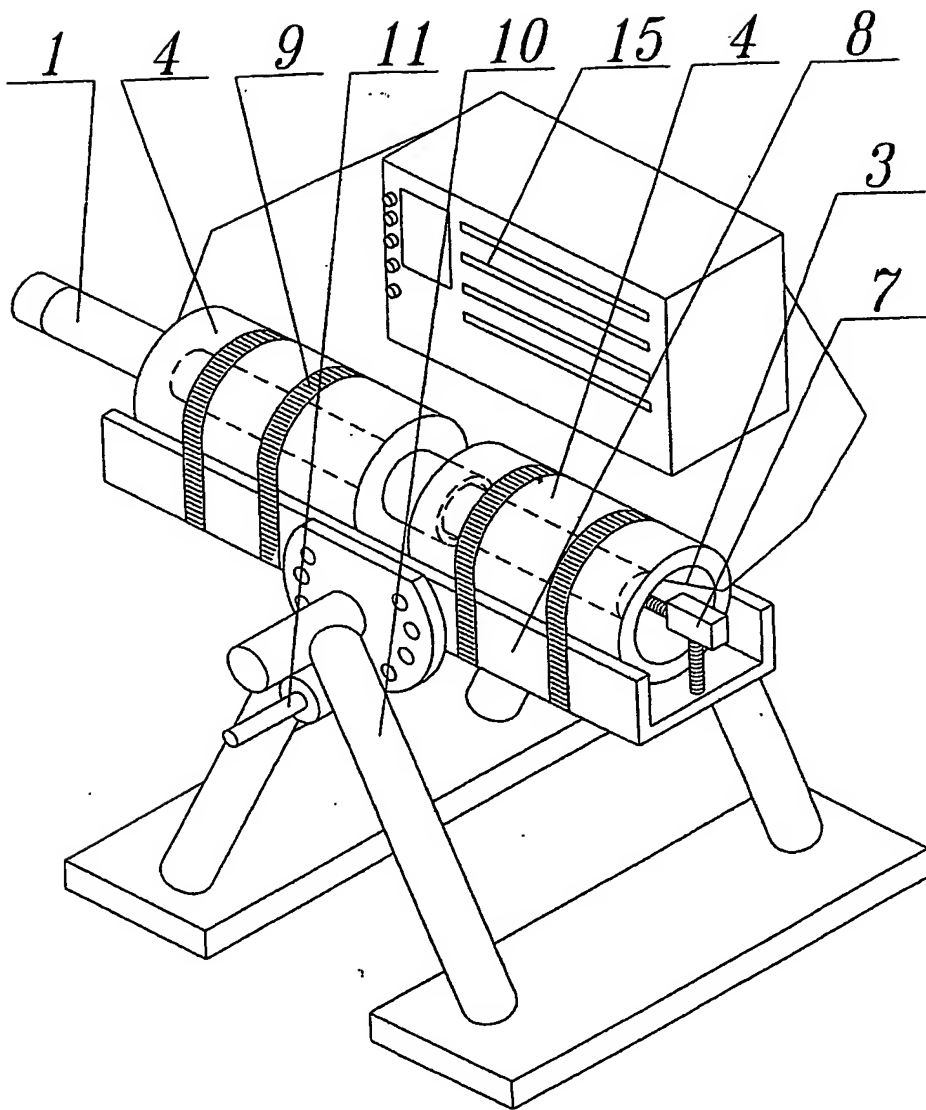


Fig. 3

8

**Fig. 4**

y

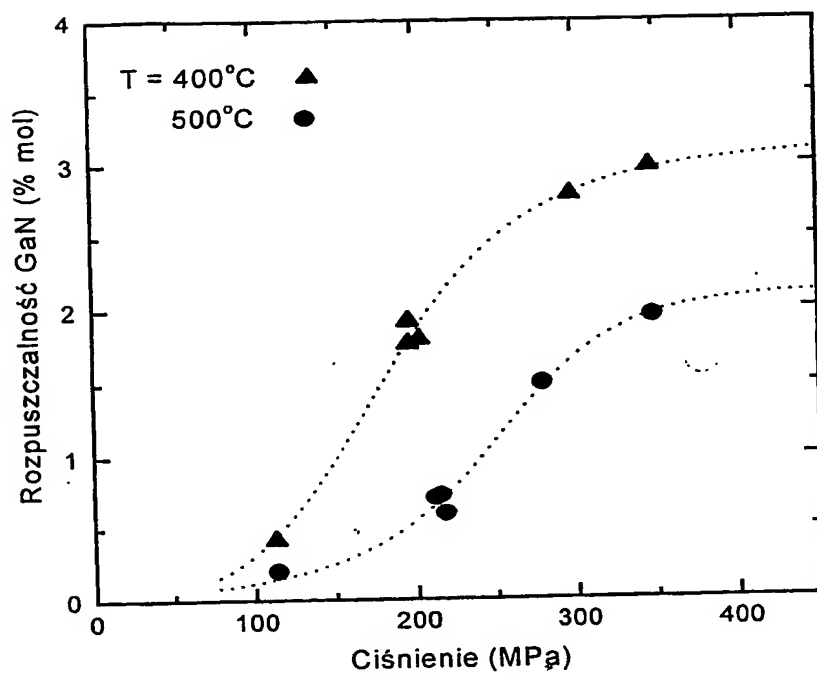


Fig. 5

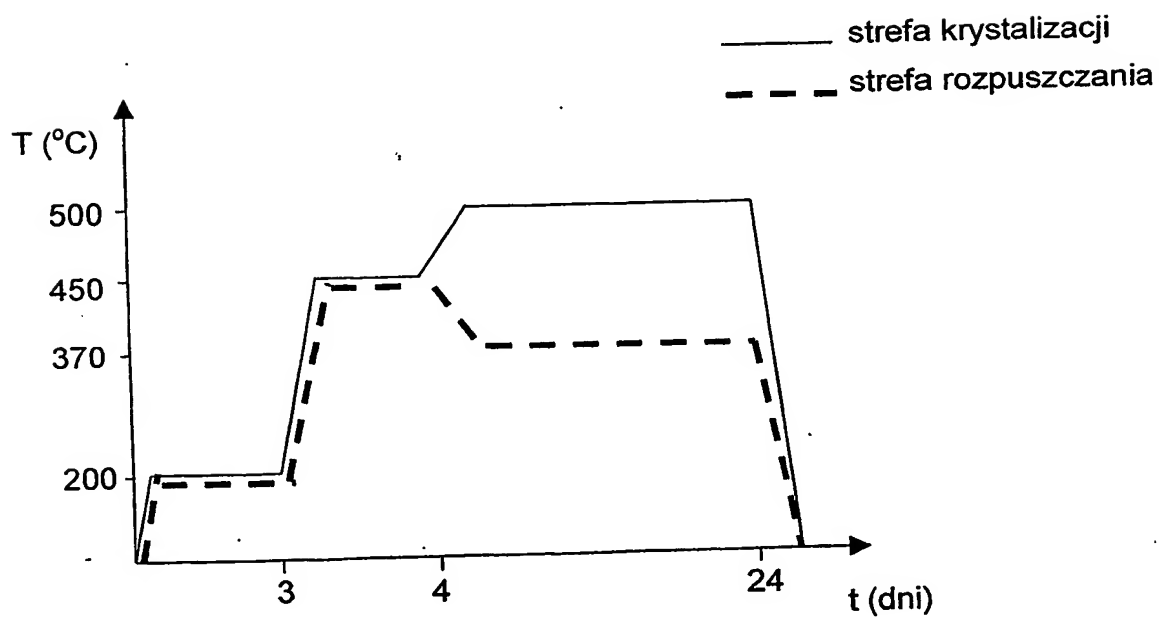


Fig. 6

P. A. B. B.

WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożo
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.